

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: WEI, Zhiqiang et al. Conf.:  
Appl. No.: New Group:  
Filed: September 22, 2003 Examiner:  
For: A THIN FILM OF METAL OXIDE AND A METHOD  
FOR PREPARING IT

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

September 22, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):


<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-276399	September 20, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By  #36,623  
Andrew D. Meikle, #32,868

ADM/cqc  
0020-5179P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

日本国特許  
JAPAN PATENT OFFICE

BSKB 703-205-8000  
0020-5179p  
WEI et al.  
September 22, 2003  
1081

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 9月20日

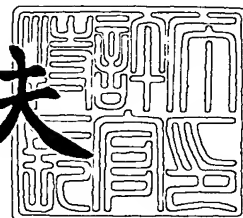
出願番号  
Application Number: 特願2002-276399  
[ST. 10/C]: [JP 2002-276399]

出願人  
Applicant(s): 株式会社半導体理工学研究センター

2003年 9月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3072571

【書類名】 特許願

【整理番号】 184929

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 4/33

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府豊中市待兼山町 1 - 1 8 大阪大学国際交流会館  
C - 6 2 3

【氏名】 魏 志強

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市山田西 1 - 3 0 B 4 0 4

【氏名】 野田 実

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府豊中市上野坂 1 - 1 6 - 1 3

【氏名】 奥山 雅則

【特許出願人】

【識別番号】 396023993

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新横浜三丁目 1 7 番地 2 友泉新  
横浜ビル 6 階

【氏名又は名称】 株式会社半導体理工学研究センター

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098280

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 石野 正弘

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9608010

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化物の薄膜作製方法およびそれにより得られた金属酸化物の薄膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、1 以上の金属元素を含む金属酸化物の薄膜を作製する方法であって、

基板上に、前記金属元素を含有するゾルゲル溶液を塗布する塗布ステップと、

前記塗布ステップに続いて、前記ゾルゲル溶液を乾燥させ、前記基板上に乾燥ゲル膜を作製する乾燥ステップと、

前記乾燥ステップに続いて、前記基板を、容器内において、前記金属元素のうち少なくとも 1 種類の金属元素を含有するアルカリ性水溶液に浸漬する浸漬ステップと、

前記容器を密閉する密閉ステップと、

密閉された前記容器内において前記乾燥ゲル膜を水熱処理して前記基板上に金属酸化物の薄膜を作製する水熱処理ステップと

を含む薄膜作製方法。

【請求項 2】 前記水熱処理ステップにおいて、密閉された前記容器内の温度を 374℃以下に設定することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜作製方法。

【請求項 3】 前記水熱処理ステップにおいて、密閉された前記容器内の温度を 140℃以上 240℃以下に設定することを特徴とする請求項 2 に記載の薄膜作製方法。

【請求項 4】 前記浸漬ステップの前に、さらに、前記アルカリ性水溶液を煮沸する煮沸ステップを含む請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の薄膜作製方法。

【請求項 5】 前記金属酸化物に含まれる金属元素が、チタンおよびバリウムであり、前記ゾルゲル溶液は、チタンのアルコキシドおよびバリウムのアルコキシドから成り、前記アルカリ性水溶液に含まれる金属元素がバリウムであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の薄膜作製方法。

【請求項 6】 前記金属酸化物に含まれる金属元素が、チタン、バリウムお

よびストロンチウムであり、前記ゾルゲル溶液は、チタンのアルコキシド、バリウムのアルコキシドおよびストロンチウムのアルコキシドから成り、前記アルカリ性水溶液に含まれる金属元素がバリウムおよびストロンチウムであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の薄膜作製方法。

【請求項 7】 請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の薄膜作製方法により作製された金属酸化物の薄膜であって、

水熱処理前の乾燥ゲル膜に含まれていた炭素が、実質的に消失したことを特徴とする薄膜。

【請求項 8】 請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の薄膜作製方法により作製された金属酸化物の薄膜であって、

その薄膜に 2 V の電圧を印加した場合のリーク電流が、 $10^{-7} \text{ A/cm}^2$  以下であることを特徴とする薄膜。

【請求項 9】 請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の薄膜作製方法により作製された金属酸化物の薄膜であって、

その比誘電率が 20 以上であることを特徴とする薄膜。

【請求項 10】 請求項 7 から請求項 9 のいずれかに記載の薄膜作製方法により作製された金属酸化物の薄膜を誘電体とするコンデンサ。

【請求項 11】 請求項 10 に記載のコンデンサを備えるメモリ。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、金属酸化物の薄膜、および、その薄膜を含むデバイスに関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ : BTO) やチタン酸バリウムストロンチウム ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ : BST) 等の複合酸化物は、高い比誘電率をもつために、高集積 DRAM (ダイナミックランダムアクセスメモリ) への応用が期待されている。従来、このような複合酸化物の薄膜は、MOCVD (有機金属化学気相成長法)、スパッタ、スピン塗布法等の種々の方法によって作製されて

きた。

#### 【0003】

しかし、上述の薄膜作製方法においては、どれも、成膜時に500℃以上の温度が必要であり、半導体装置の製造工程が制限されるという課題があった。例えば、半導体基板にアルミニウム配線を形成した後は、複合酸化物の成膜処理を行うことができなかった。

#### 【0004】

以上のような課題を解決するため、本発明者は、先頃、BTO薄膜を約400℃の温度で作製する方法を考案した（例えば、非特許文献1参照。）。

#### 【0005】

##### 【非特許文献1】

魏志強，外3名，「水熱アニールによる金属有機分解BaTiO<sub>3</sub>薄膜の低温結晶化」（“Low-temperature Crystallization of Metal Organic Decomposition BaTiO<sub>3</sub> Thin Film by Hydrothermal Annealing”），Japanese Journal of Applied Physics，2000年7月，第39巻（vol. 39（2000）），p. 4217-4219

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、複合酸化物を含む金属酸化物の薄膜をより低い温度で作製する方法が求められている。さらに、それらの方法を用いたデバイスの開発が求められている。

#### 【0007】

本発明の目的は、金属酸化物の薄膜をより低い温度で作製すること、および、その新規な方法を用いて作製された金属酸化物の薄膜等を提供することである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明に係る薄膜作製方法は、基板上に、1以上の金属元素を含む金属酸化物

の薄膜を作製する方法である。この薄膜作製方法は、基板上に、前記の金属元素を含有するゾルゲル溶液を塗布する塗布ステップと、前記の塗布ステップに続いて、前記のゾルゲル溶液を乾燥させ、前記の基板上に乾燥ゲル膜を作製する乾燥ステップと、前記の乾燥ステップに続いて、前記の基板を、容器内において、前記の金属元素のうち少なくとも 1 種類の金属元素を含有するアルカリ性水溶液に浸漬する浸漬ステップと、前記の容器を密閉する密閉ステップと、密閉された前記の容器内において前記の乾燥ゲル膜を水熱処理して前記の基板上に金属酸化物の薄膜を作製する水熱処理ステップとを含む。

**【0009】**

好ましくは、前記の水熱処理ステップにおいて、密閉された前記の容器内の温度を 374℃以下に設定する。

**【0010】**

好ましくは、前記の水熱処理ステップにおいて、密閉された前記の容器内の温度を 140℃以上 240℃以下に設定する。

**【0011】**

好ましくは、前記の薄膜作製方法は、前記の浸漬ステップの前に、さらに、前記のアルカリ性水溶液を煮沸する煮沸ステップを含む。

**【0012】**

好ましくは、前記の薄膜作製方法において、前記の金属酸化物に含まれる金属元素は、チタンおよびバリウムであり、前記のゾルゲル溶液は、チタンのアルコキシドおよびバリウムのアルコキシドから成り、前記のアルカリ性水溶液に含まれる金属元素は、バリウムである。

**【0013】**

好ましくは、前記の薄膜作製方法において、前記の金属酸化物に含まれる金属元素は、チタン、バリウムおよびストロンチウムであり、前記のゾルゲル溶液は、チタンのアルコキシド、バリウムのアルコキシドおよびストロンチウムのアルコキシドから成り、前記のアルカリ性水溶液に含まれる金属元素は、バリウムおよびストロンチウムである。

**【0014】**



本発明に係る第1の薄膜は、上記の薄膜作製方法により作製された金属酸化物の薄膜であって、水熱処理前の乾燥ゲル膜に含まれていた炭素は、実質的に消失している。

#### 【0015】

本発明に係る第2の薄膜は、上記の薄膜作製方法により作製された金属酸化物の薄膜であって、その薄膜に2Vの電圧を印加した場合のリーク電流は、 $10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 以下である。

#### 【0016】

本発明に係る第3の薄膜は、上記の薄膜作製方法により作製された金属酸化物の薄膜であって、その比誘電率は20以上である。

#### 【0017】

本発明に係るコンデンサは、上記の薄膜作製方法により作製された金属酸化物の薄膜を誘電体とする。

#### 【0018】

本発明に係るメモリは、上記のコンデンサを備える。

#### 【0019】

#### 【発明の実施の形態】

以下に、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

本発明による薄膜作製方法の特徴は、ゾルゲル法と水熱処理法とを組み合わせた点である。以下に、例として、BTO薄膜およびBST薄膜の作製について説明する。

#### <BTO薄膜の作製>

図1は、本実施の形態によるチタン酸バリウム（BTO）薄膜の作製方法を示すフローチャートである。まず、基板上に、酢酸バリウム（ $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ）とチタンテトラブトキシド（ $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ ）とから成るゾルゲル溶液を塗布する（ステップS1）。ここで、用いられる基板は、シリコン（Si）に、酸化シリコン（ $\text{SiO}_2$ ）、チタン（Ti）および白金（Pt）を、それぞれ、順に $1 \mu\text{m}$ 、 $20 \text{ nm}$ および $200 \text{ nm}$ 積層した基板（Pt/Ti/ $\text{SiO}_2$ /Si基板）である。基板へのゾルゲル溶液の塗布は、スピコート法

で行われる。その場合、基板にゾルゲル溶液を滴下し、その基板を、例えば、回転数 500 rpm で 3 秒間、続いて、回転数 4000 rpm で 15 秒間回転させる。このゾルゲル溶液の塗布は、例えばディップ法等の他の方法を用いて行われてもよい。

#### 【0020】

次に、基板上に塗布されたゾルゲル溶液を乾燥させる（ステップ S2）。例えば、基板をオーブン内に設置することにより、基板上のゾルゲル溶液を、大気中で 10 分間、200℃に保持する。これにより、基板上に乾燥したゲル膜（乾燥ゲル膜）が生成される。

#### 【0021】

次に、基板上の乾燥ゲル膜に水熱処理を施す。以下に、詳細に説明する。図2は、本発明による薄膜作製方法において用いられる水熱処理装置（オートグレーブ）を図式的に示す。図2において、水熱処理装置2は、ステンレス製の密閉容器4、および、そのステンレス容器4を外部から加熱するヒータ6を備える。このステンレス容器4には、容器4内の液体の温度を検知するサーモカップル8、および、容器4内の圧力を低減するためのリーク管10が取り付けられている。

#### 【0022】

ステンレス容器4は、その内部に、テフロン（登録商標）製容器（テフロン（登録商標）ビーカ）12を備える。テフロン（登録商標）ビーカ12には、水熱反応溶液14が入れられる。テフロン（登録商標）ビーカ12は、その底部に基板ホルダ16を備え、これにより、水熱処理を行う基板18を保持し、基板18を適切に水熱反応溶液14に浸漬することができる。ステンレス容器4の内部であって、テフロン（登録商標）ビーカ12の周囲には、脱イオン水20が入れられる。

#### 【0023】

本実施の形態によるBTOの薄膜作製方法において、水熱反応溶液14は、0.2molの水酸化バリウム（ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ）を含む脱イオン水（アルカリ性水溶液）である。まず、テフロン（登録商標）ビーカ12をステンレス容器4に設置する前に、テフロン（登録商標）ビーカ12に30mlの水熱反応溶液14を

入れて煮沸する（ステップS3）。この煮沸により、水熱反応溶液14に溶解した二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）を除去して、水酸化物の炭化を防止する。このように、水熱処理前に水熱反応溶液14の煮沸を行うと、水熱処理によって生成される薄膜の炭素含有量が減り、より高品質の薄膜を得ることができる。

#### 【0024】

水熱反応溶液14を煮沸した後、テフロン（登録商標）ビーカー12内の基板ホルダ16に、ステップS2の工程を経た（乾燥ゲル膜を有する）基板18を設置する。これにより、基板18を水熱反応溶液14に浸漬する（ステップS4）。その後、テフロン（登録商標）ビーカー12に蓋22をする。続いて、テフロン（登録商標）ビーカー12をステンレス容器4に入れ、その容器（反応容器）4を密閉する（ステップS5）。

#### 【0025】

次に、ヒータ6を用いて密閉容器4を加熱し、密閉容器4内の温度を $200^\circ\text{C}$ に設定する。ここで、密閉容器4内には、脱イオン水20が入れられているので、密閉容器4内の圧力は、脱イオン水20の飽和蒸気圧に等しくなる。 $200^\circ\text{C}$ の温度における水の飽和蒸気圧は、約 $15\text{ atm}$ である。従って、水熱処理装置2において、密閉容器4内の温度を $200^\circ\text{C}$ 、密閉容器4内の圧力を $15\text{ atm}$ として、水熱処理を行う（ステップS6）。

#### 【0026】

ステップS6において水熱処理を10時間行うことにより、基板上に膜厚 $200\text{ nm}$ の薄膜が作製された。また、その薄膜の比誘電率 $\epsilon$ を測定すると、20であった。さらに、20以上の比誘電率を有する薄膜を得ることもできる。

#### 【0027】

本実施の形態による薄膜作製方法においては、水熱処理反応溶液の水酸化物イオン（ $\text{OH}^-$ ）と基板表面のゲル有機物とを高気圧下で反応させることにより、乾燥ゲル膜（前駆体薄膜）の結晶化温度を低減することができる。

#### 【0028】

図3は、上述の方法（ステップS1乃至ステップS6）によって作製された薄膜におけるX線回折パターンを示す。図3に、水熱処理時間の経過（0, 1, 8

、24時間）とともに、薄膜のX線回折パターンが変化する様子が示されている。図3によれば、水熱処理直前の乾燥ゲル膜の回折パターン（a）には見られなかった、結晶の（100）、（110）、（200）、（112）面を示すピークが、それぞれ、水熱処理を8時間以上行った結果得られる薄膜の回折パターン（c、d）に見られる。これは、乾燥ゲル膜には存在しなかったペロブスカイト相が水熱処理によって生成されたことを意味する。なお、（110）面を示すピークの強度は、水熱処理時間の経過に伴って増加し、8時間以上で飽和する。従って、本実施の形態による薄膜作製方法において、水熱処理時間は、少なくとも8時間必要であり、同時に、8時間程度であれば十分であると考えられる。

#### 【0029】

図4は、水熱処理直前の乾燥ゲル膜および水熱処理を8時間行った結果得られるBTO薄膜の炭素含有量を、それぞれ、XPS（X線光電子分光分析法）によって測定した結果を示す。図4によれば、乾燥ゲル膜の測定時（細線）に得られた炭素（C）の存在を示すピークが、水熱処理後に得られるBTO薄膜の測定時（太線）には消失していることがわかる。これは、水熱処理前の乾燥ゲル膜に含まれていた炭素が、水熱処理プロセス（ステップS3乃至ステップS6）によって消失したことを意味する。従って、本実施の形態による薄膜作製方法を用いれば、その炭素含有量が非常に少なく、高品質な薄膜を得ることができる。

#### 【0030】

なお、本実施の形態による薄膜作製方法においては、水熱処理を行う際に密閉容器内の温度を200℃としたが、120乃至374℃の範囲内で良質の薄膜を形成する製造温度が存在し、その範囲内で任意の温度に設定できる。また、それらの温度に応じて、水熱反応溶液の濃度等の他の条件も変化させることができる。本実施の形態による薄膜作製方法によれば、水熱処理を行う際に、密閉容器内の温度を120乃至374℃の範囲内に設定すれば、薄膜の生成が可能である。また、十分な膜厚をもつ薄膜を得るために、好ましくは、密閉容器内の温度を、120乃至300℃の範囲内に設定できる。さらに、良質の薄膜を得るために、好ましくは、密閉容器内の温度を、140乃至240℃の範囲内に設定できる。

#### 【0031】

なお、本実施の形態による薄膜作製方法においては、ステップ S 1 で用いるゾルゲル溶液の原料として、2 種類の金属アルコキシド（水酸化バリウムとチタンテトラブトキシド）を用いたが、これに限られない。例えば、Ti と Ba をともに含むダブルアルコキシドであってもよい。さらに、バリウム（Ba）およびチタン（Ti）が溶解した他のゾルゲル溶液であってもよい。

#### 【0032】

なお、本実施の形態による薄膜作製方法においては、ゾルゲル（SG）プロセス（ステップ S 1、ステップ S 2）と水熱処理（H）プロセス（ステップ S 3 乃至ステップ S 6）とから成る処理サイクルを 1 サイクルだけ行ったが、2 サイクル行ってもよい（SG プロセス、H プロセス、SG プロセス、H プロセスを順に行ってもよい）。その場合であっても、本実施の形態による薄膜作製方法と同様に、炭素含有量の少ない高品質の BTO 薄膜を作製することができる。

#### 【0033】

図 5 は、上述の 2 サイクル処理（各々のサイクルにおいて水熱処理の時間は 10 時間）の結果得られる薄膜のリーク電流を示すグラフである。図 5 によれば、この薄膜のリーク電流は、例えば、 $\pm 2 \text{ V}$ （換算電圧）において、 $9.56 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  であり、2 サイクル処理の結果得られる薄膜は、良好な絶縁性を有することがわかる。本実施の形態による薄膜作製方法によれば、絶縁性の優れた BTO 薄膜を作製することができる。また、リーク電流が  $10^{-7} \text{ A/cm}^2$  以下の薄膜を作製することもできる。

#### 【0034】

なお、このリーク電流が小さいという特性は、高集積 DRAM の蓄積コンデンサに用いる高誘電体材料として非常に有利である。以下に、本実施の形態による薄膜作製方法を用いた高集積 DRAM の製造方法について説明する。図 6 は、DRAM の構造の一例を示す断面図である。この DRAM 40 は、シリコン基板 42、シリコン基板 42 に形成されたフィールド酸化膜 44、シリコン基板 42 上にゲート酸化膜 46 を介して形成されたゲート電極 48、および、ゲート電極 48 の両側でシリコン基板 42 に形成されたソース領域 50、ドレイン領域 52 を備える。ソース領域 50 には層間絶縁膜 54 のコンタクトホール 56 を介してビ

ットライン 58 が接続される。ドレイン領域 52 には、層間絶縁膜 54 のコンタクトホール 60 を介して、コンデンサの下部電極 62 が形成される。また、下部電極 62 の上には、高誘電体薄膜 64 が形成され、さらに、その高誘電体薄膜 64 の上に、上部電極 66 が形成される。

#### 【0035】

図 7 は、図 6 の DRAM の製造方法を示す簡単なフローチャートである。図 6 の DRAM 40 を製造する場合には、まず、シリコン基板 42 に、フィールド絶縁膜 44 を形成し、次いで、ゲート絶縁膜 46 およびゲート電極 48 を順に形成する。そして、ゲート電極 48 の両側のシリコン基板 42 にリン (P) 等の n 型不純物を注入し、ソース領域 50 およびドレイン領域 52 を形成する。さらに、基板表面に層間絶縁膜 54 を形成する。そして、パターンニングおよびエッチングを経て、コンタクトホール 56 およびコンタクトホール 60 を形成し、ソース領域 50 およびドレイン領域 52 を露出させる。コンタクトホール 56 の周辺には、アルミニウム等から成るビット線 58 を形成する。以上の結果、MOS トランジスタを形成する (ステップ S 41)。この MOS トランジスタの形成 (ステップ S 41) は、従来の任意の方法を用いて行うことができる。

#### 【0036】

次に、コンタクトホール 60 およびその周囲に下部電極 62 を形成する (ステップ S 42)。これは、従来の成膜方法を用いて行うことができる。

#### 【0037】

次に、基板表面全体にゾルゲル溶液を塗布し (ステップ S 43)、そのゾルゲル溶液を乾燥させる (ステップ S 44)。また、水熱反応溶液を煮沸し (ステップ S 45)、その水熱反応溶液に基板全体を浸す (ステップ S 46)。そして、基板および水熱反応溶液が入れられた反応容器を密閉し (ステップ S 47)、密閉容器内の温度を 120 乃至 374℃ に設定して、水熱処理を行う (ステップ S 48)。これにより、基板表面全体に高誘電体薄膜 64 を形成する。この高誘電体薄膜 64 を作製する工程 (ステップ S 43 乃至 ステップ S 48) は、ゾルゲル法と水熱処理法から成る上述の薄膜作製工程 (図 1) と同一である。次に、基板表面全体に形成された高誘電体薄膜 64 を、パターンニングおよびエッチングを

経て、下部電極 62 上にのみ残留させる（ステップ S49）。最後に、高誘電体薄膜 64 の上に上部電極 66 を形成する（ステップ S50）。

#### 【0038】

上述の DRAM の製造方法（図 7）においては、本発明による薄膜作製方法を用いてコンデンサの高誘電体薄膜を形成する。従って、高誘電体薄膜を従来の成膜温度よりも低い温度で作製でき、アルミニウム配線（ビット線 58）を形成した後でも、同じ基板上に高誘電体薄膜を形成できる。

#### 【0039】

##### <BST 薄膜の作製>

図 8 は、本実施の形態によるチタン酸バリウムストロンチウム（BST）薄膜の作製方法を示すフローチャートである。まず、Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に、酢酸バリウム（Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>）、酢酸ストロンチウム（Sr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>）およびチタンテトラブトキシド（Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>）から成るゾルゲル溶液を塗布する（ステップ S11）。ここで、用いられる基板は、シリコン（Si）に、酸化シリコン（Si）、チタン（Ti）および白金（Pt）を、それぞれ、順に 1 μm、20 nm および 200 nm 積層した基板である。基板へのゾルゲル溶液の塗布は、スピコート法で行われる。その場合、基板にゾルゲル溶液を滴下し、その基板を、例えば、回転数 500 rpm で 3 秒間、続いて、回転数 4000 rpm で 15 秒間回転させる。このゾルゲル溶液の塗布は、例えばディップ法等の他の方法を用いて行われてもよい。

#### 【0040】

次に、基板上に塗布されたゾルゲル溶液を乾燥させる（ステップ S12）。例えば、基板をオープン内に設置することにより、基板上のゾルゲル溶液を、大気中で 10 分間、200℃に保持する。これにより、基板上に乾燥ゲル膜が生成される。

#### 【0041】

次に、基板上的乾燥ゲル膜に水熱処理を施す。水熱処理には、BTO の薄膜作製時に用いた水熱処理装置（図 2）を用いる。本実施の形態による BST の薄膜作製方法において、水熱反応溶液 14 は、0.01 乃至 1.00 mol の水酸化

バリウム ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) と 0.01 乃至 1.00 mol の水酸化ストロンチウム ( $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ) を含む脱イオン水 (アルカリ性水溶液) である。まず、テフロン (登録商標) ビーカ 12 をステンレス容器 4 に設置する前に、テフロン (登録商標) ビーカ 12 に水熱反応溶液 14 を入れて煮沸する (ステップ S 13)。この煮沸により、水熱反応溶液 14 に溶解した二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を除去して、水酸化物の炭化を防止する。以上のように、水熱処理前に水熱反応溶液 14 の煮沸を行うと、水熱処理によって生成される薄膜の炭素含有量が減り、より高品質の薄膜を得ることができる。

#### 【0042】

水熱反応溶液 14 を煮沸した後、テフロン (登録商標) ビーカ 12 内の基板ホルダ 16 に、ステップ S 12 の工程を経た (乾燥ゲル膜を有する) 基板 18 を設置する。これにより、基板 18 を水熱反応溶液 14 に浸漬する (ステップ S 14)。その後、テフロン (登録商標) ビーカ 12 に蓋をする。続いて、テフロン (登録商標) ビーカ 12 をステンレス容器 4 に入れ、その容器 (反応容器) 4 を密閉する (ステップ S 15)。

#### 【0043】

次に、ヒータ 6 を用いて密閉容器 4 を加熱し、密閉容器 4 内の温度を 120 乃至 374℃ に設定する。ここで、密閉容器 4 内には、脱イオン水 20 が入れられているので、密閉容器 4 内の圧力は、脱イオン水 20 の飽和蒸気圧に等しくなる。例えば、200℃ の温度における水の飽和蒸気圧は、約 15 atm である。従って、水熱処理装置 2 において、例えば、密閉容器 4 内の温度を 200℃、密閉容器 4 内の圧力を約 15 atm として、水熱処理を行う (ステップ S 16)。

#### 【0044】

本実施の形態による薄膜作製方法においては、水熱処理反応溶液の水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) と基板表面のゲル有機物とを高気圧下で反応させることより、乾燥ゲル膜 (前駆体薄膜) の結晶化温度を低減することができる。

#### 【0045】

また、本実施の形態による薄膜作製方法を用いれば、その炭素含有量が非常に少なく、高品質な薄膜が得られる。



## 【0046】

なお、本実施の形態による薄膜作製方法においては、ステップS11で用いるゾルゲル溶液の原料として、3種類の金属アルコキシド（水酸化バリウム、水酸化ストロンチウムおよびチタンテトラブトキシド）を用いたが、これに限られない。例えば、ゾルゲル溶液の原料として、2種類の金属を含むダブルアルコキシドを含んでいてもよい。さらに、バリウム（Ba）、ストロンチウム（Sr）およびチタン（Ti）が溶解した他のゾルゲル溶液であってもよい。

## 【0047】

以上の方法によって作製されるBST薄膜は、高集積DRAMの蓄積コンデンサの他に、強誘電体材料として強誘電体メモリ等にも適用される。また、優れた誘電率-温度特性から、赤外線センサとしてもその応用が期待される。なお、このBST薄膜を高集積DRAMの蓄積コンデンサに適用する場合は、高誘電体材料としてBTOを用いた場合と同様に、図7に示される製造工程によってDRAMを製造することができる。

## 【0048】

以上の説明においては、本発明による薄膜作製方法を用いて、BTO薄膜およびBST薄膜を作製したが、2種類以上の金属元素を含有する他の複合酸化物の薄膜も作製できる。例えば、本発明による薄膜作製方法は、チタン酸ジルコン酸鉛（ $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ：PZT）、タンタル酸ストロンチウムビスマス（ $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ：SBT）およびアンチモン酸ランタン（ $\text{LaSbO}_3$ ）等の薄膜作製に適用できる。また、複合酸化物でなくとも、酸化ハフニウム（ $\text{HfO}_2$ ）、酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ ）、酸化プラセオジム（ $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ）、酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）および酸化ランタン（ $\text{La}_2\text{O}_3$ ）等の金属酸化物の薄膜作製にも適用できる。また、本発明による薄膜作成方法により作製される比誘電率の高い金属酸化物の薄膜は、コンデンサの誘電体として使用できる。さらに、そのコンデンサを、DRAM等のメモリに適用できる。

## 【0049】

## 【発明の効果】

本発明による薄膜作製方法により、金属酸化物の薄膜をより低い温度で作製す

ることができる。

### 【 0 0 5 0 】

本発明による薄膜作成製方法により得られた金属酸化物の薄膜は、高温で作製された従来の金属酸化物の薄膜よりも、その特性を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明によるチタン酸バリウム（B T O）薄膜の作製方法を示すフローチャートの図。

【図 2】 本発明による薄膜作製方法において用いられる水熱処理装置の構造を示す図。

【図 3】 本発明による薄膜作製方法によって得られた薄膜の X 線回折の回折パターンを示す図。

【図 4】 本発明による薄膜作製方法によって得られた薄膜の X P S 測定の結果を示す図。

【図 5】 本発明による薄膜作製方法によって得られた薄膜のリーク電流の測定結果を示す図。

【図 6】 高誘電体薄膜を備える D R A M の構造を示す断面図。

【図 7】 本発明による薄膜作製方法を用いた D R A M の製造方法を示すフローチャートの図。

【図 8】 本発明によるチタン酸バリウムストロンチウム（B S T）薄膜の作製方法を示すフローチャートの図。

#### 【符号の説明】

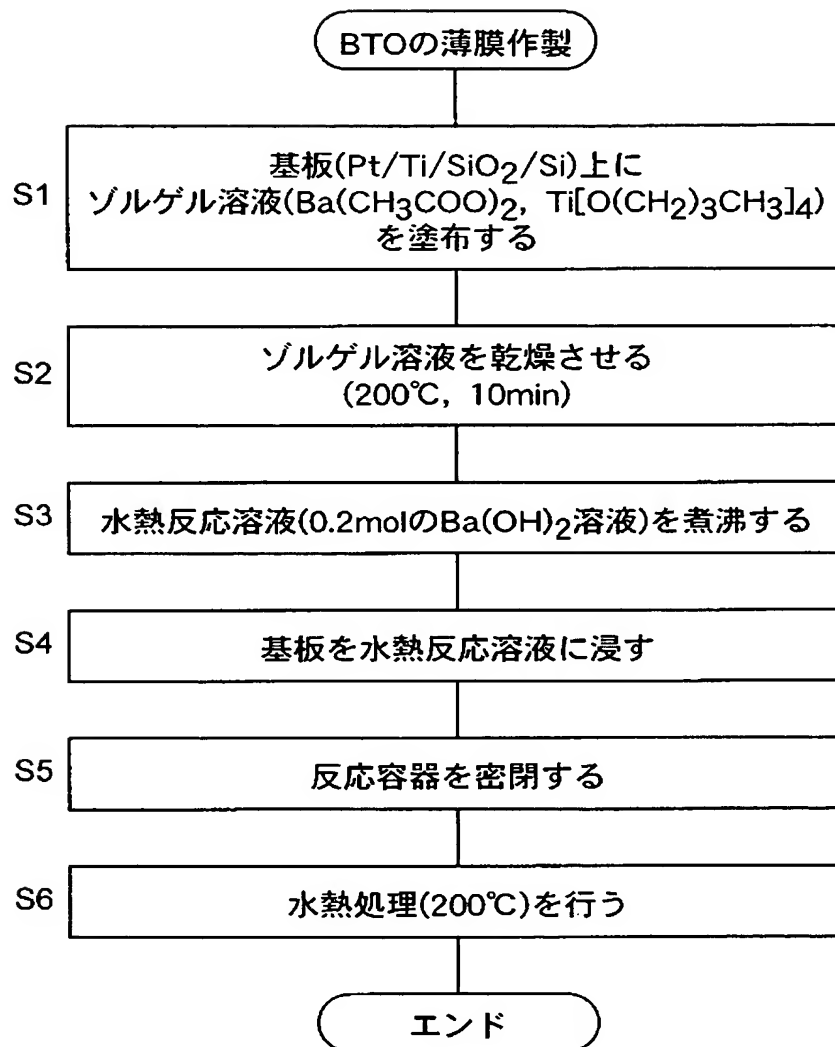
- 2 水熱処理装置
- 4 ステンレス製密閉容器
- 6 ヒータ
- 8 サーモカップル
- 10 リーク管
- 12 テフロン（登録商標）ビーカー
- 14 水熱反応溶液
- 16 基板ホルダ

1 8 基板

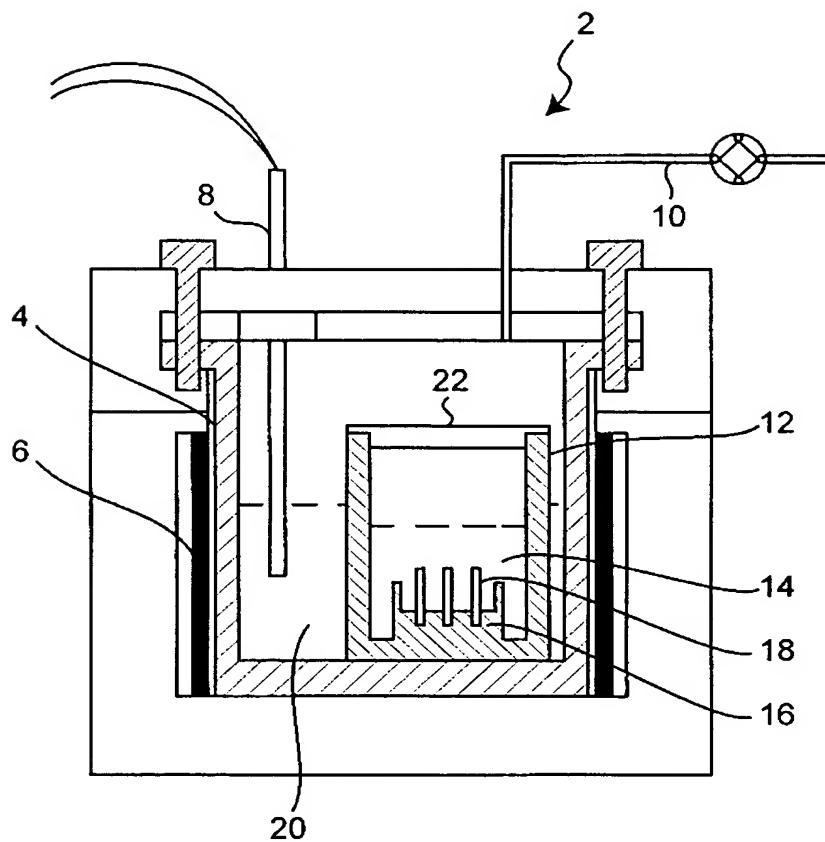
2 0 脱イオン水

【書類名】 図面

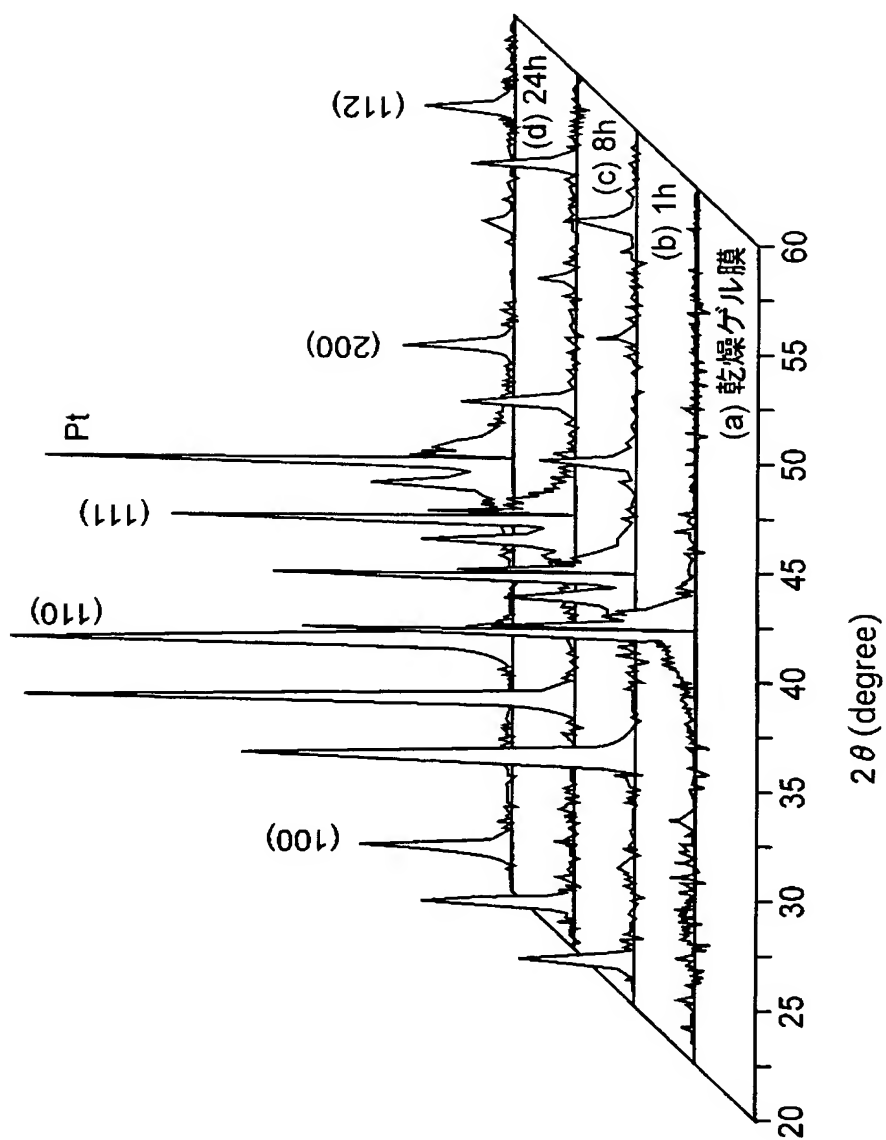
【図 1】



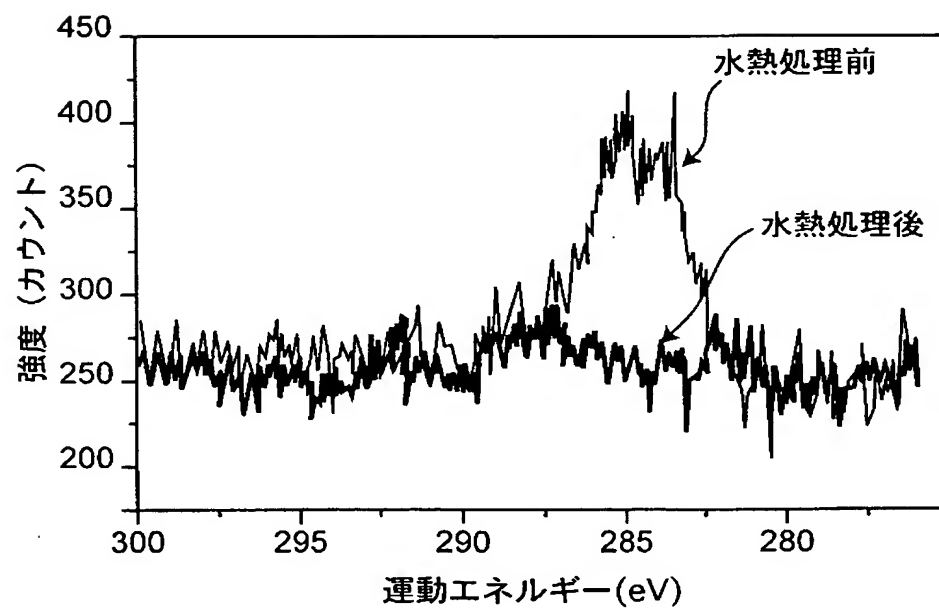
【図 2】



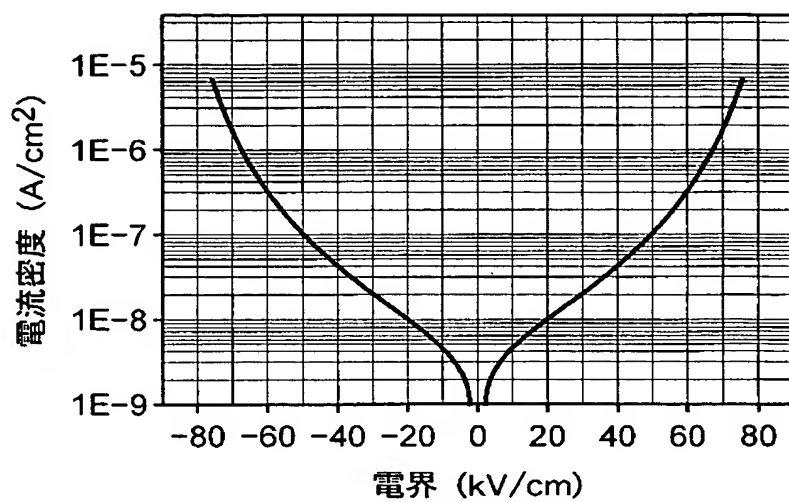
【図 3】



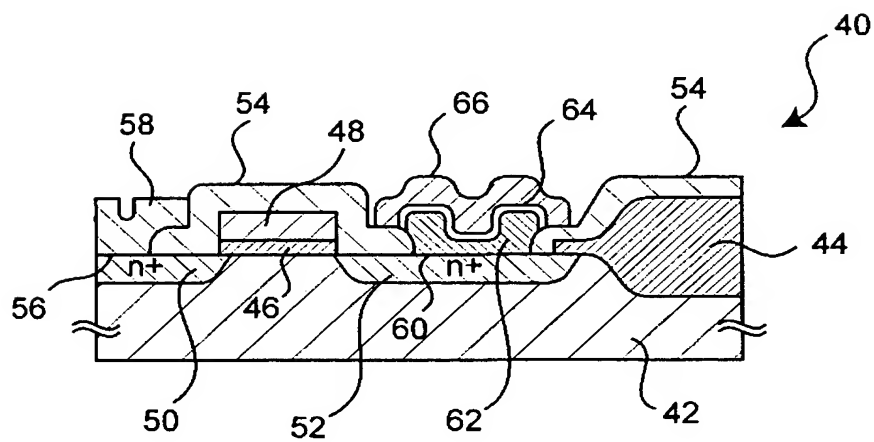
【図 4】



【図 5】

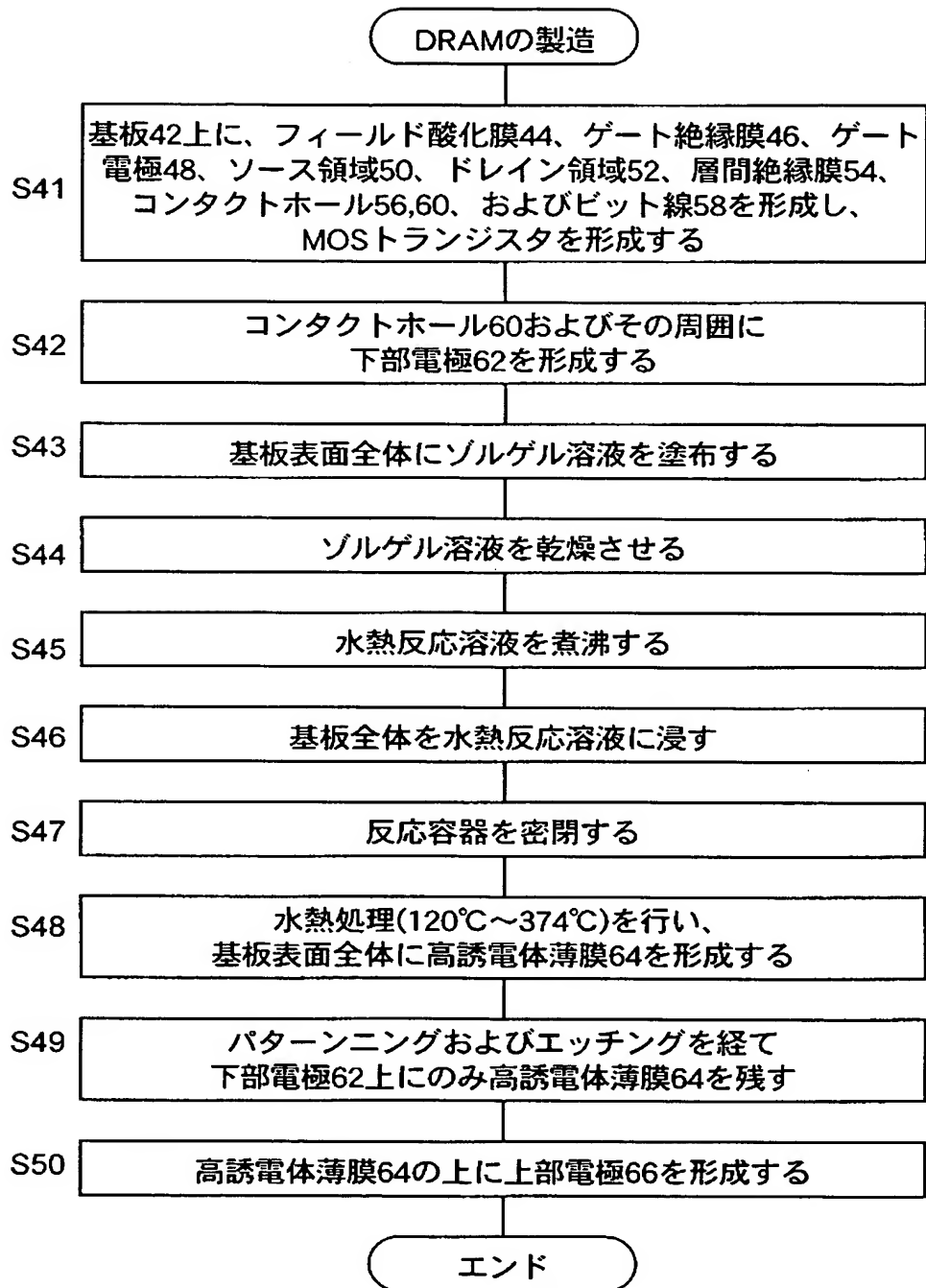


【図 6】





【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より低い温度で作製された金属酸化物の薄膜を提供する。

【解決手段】 本発明による薄膜作製方法では、基板上に、1以上の金属元素を含む金属酸化物の薄膜を作製する。この方法は、基板上に、金属元素を含有するゾルゲル溶液を塗布する塗布ステップと、塗布ステップに続いて、ゾルゲル溶液を乾燥させ、基板上に乾燥ゲル膜を作製する乾燥ステップと、乾燥ステップに続いて、乾燥ゲル膜が形成された基板を、容器内において、金属元素のうち少なくとも1種類の金属元素を含有するアルカリ性水溶液に浸漬する浸漬ステップと、その容器を密閉する密閉ステップと、密閉された容器内において乾燥ゲル膜を水熱処理して基板上に金属酸化物の薄膜を作製する水熱処理ステップとを含む。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 2 7 6 3 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 6 0 2 3 9 9 3 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 6 丁目 1 6 番 1 0 号

氏 名

株式会社半導体理工学研究センター

2 . 変更年月日

2 0 0 1 年 3 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県横浜市港北区新横浜 3 丁目 1 7 番地 2 友泉新横浜ビル 6 階

氏 名

株式会社半導体理工学研究センター